

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-073921

(43)Date of publication of application : 13.06.1979

(51)Int.Cl.

D01F 6/60

D01F 6/90

(21)Application number : 52-140613

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 25.11.1977

(72)Inventor : MATSUI YUKIKAGE  
OZAKI KIYOTAKA  
MINEMURA ISAHIRO

## (54) PRODUCTION OF EXTREMELY FINE POLYAMIDE FIBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** Fibers formed from a mixture consisting of a polyamide, polystyrene and polyethylene glycol are treated with a solvent to remove polystyrene and polyethylene glycol, thereby producing extremely fine polyamide fibers with a thickness of less than 0.1 denier.

**CONSTITUTION:** A mixture consisting of (A) polyamide, (B) polystyrene and (C) polyethylene glycol where the weight ratio of A/B is 40W60/60W40, C/A+B is 0.01W0.06 is melt spun and drawn to form mixed fibers of 1W10 denier. Then components B and C are removed from the mixed fibers by dissolving them. The resulting fibers are less than 0.1 denier in thickness and most of them range from 0.005 to 0.1 denier in thickness and from 20 to 100 mm in length. The extremely fine fibers are used alone or in the combination of other fibers to form base cloths for artificial leather.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—73921

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑭日本分類

庁内整理番号

⑮公開 昭和54年(1979)6月13日

D 01 F 6/60

42 D 11

7199—4L

D 01 F 6/90

42 D 0

7199—4L

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯極細ポリアミド繊維の製造方法

茨木市身原 3—9—222

⑰特 願 昭52—140613

⑰発 明 者 峯村勲弘

高槻市日吉台 3—9—16

⑱出 願 昭52(1977)11月25日

⑱出 願 人 帝人株式会社

⑲発 明 者 松井亨景

大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地

茨木市高田町13—9

⑲代 理 人 弁理士 前田純博

同

尾崎清隆

明 細 書

1 発明の名称

極細ポリアミド繊維の製造方法

2 特許請求の範囲

1 ポリアミド(A)、ポリステレン(B)及びポリエチレングリコール(C)とからなり、(A)と(B)と(C)の重量が下記一般式(I)及び(II)を満足するように配合された混合物を溶解紡糸し延伸して、太さが1〜10デニールの混合紡糸繊維を製造する工程及び

$$(A):(B)=40\sim 60:60\sim 40 \dots\dots\dots (I)$$

$$\frac{(C)}{(A)+(B)}=0.01\sim 0.05 \dots\dots\dots (II)$$

得られた混合紡糸繊維からポリステレン(B)とポリエチレングリコール(C)を溶解除去する工程、からなる太さが0.1デニール以下の極細ポリアミド繊維の製造方法。

2 ポリアミド(A)、ポリステレン(B)及びポリエチレングリコール(C)の配合割合が下記一般式

(I')及び(II')を満足する特許請求の範囲第1項記載の極細ポリアミド繊維の製造方法。

$$(A):(B)=45\sim 55:55\sim 45 \dots\dots\dots (I')$$

$$\frac{(C)}{(A)+(B)}=0.02\sim 0.04 \dots\dots\dots (II')$$

3 ポリアミドがナイロン6又はナイロン66である特許請求の範囲第1項記載の極細ポリアミド繊維の製造方法。

4 ポリステレンのメルトインデックスが10〜30である特許請求の範囲第1項記載の極細ポリアミド繊維の製造方法。

5 ポリエチレングリコールの数平均分子量が1000〜10000である特許請求の範囲第1項記載の極細ポリアミド繊維の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は極細ポリアミド繊維の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明はポリアミド、ポリステレン及びポリエチレングリコールとから混合紡糸繊維を形成し、得られた混合紡糸繊維からポリステレンとポリエチレングリコールを

溶解除去することからなる、太さが0.1デニール以下の極細ポリアミド繊維の製造方法に関するものである。

近年、種々のタイプの極細繊維が開発され、高性能合成紙、高性能フィルター、高級人工皮革の基布、高級織物等にその用途が拡大されつつある。かかる極細繊維のうち特に細い、太さが0.1デニール以下の極細繊維を製造する方法として、非相溶性の2種以上の重合体成分から混合紡糸繊維を形成し、その後混合紡糸繊維中の少なくとも1種の重合体成分を溶解除去する方法が知られている。

例えば、特公開44-21167には、ナイロン6又はポリエステルとポリオキシメチレンからなる混合紡糸繊維を形成し、その後混合紡糸繊維中のナイロン6又はポリエステルを溶解又は分解除去して、ポリオキシメチレンからなる直径約1μのマイクロフィラメントを製造する方法が開示されている。

しかしこの明細書には、ポリアミドとポリス

チレンからなる組合せについては具体的に開示されていない。

本発明者らの検討では、ナイロン6又はポリエステルとポリオキシメチレンの組合せでは、ナイロン6又はポリエステルの極細繊維を得ることはできなかった。

特公開41-11658には、ポリアミドとポリステレンからなる混合紡糸繊維が開示されている。しかしながら、この発明は極細繊維を得ることを目的としたものではなく、ポリアミド繊維のヤング率の向上と価格の低減を目的とした混合紡糸繊維に関するものである。本発明者らの検討結果では、かかる混合紡糸繊維からポリステレンを溶解除去しても、微多孔性のポリアミド繊維が得られるのみで、極細ポリアミド繊維は得られなかった。

特公開49-529には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン等の溶解性パラメーターが一定値以下の重合体と、ナイロン6、ナイロン66、ポリエチレンテフタレート等の溶

解性パラメーターが一定値以上の重合体からなる混合ポリマーを主体とし、これにポリエチレングリコールを少量混合したものを混合紡糸し、その後混合紡糸繊維をフィブリル化して、得られるフィブリル中にポリエチレングリコール成分を一定量以上残存させることからなる、紙、織物、不織布等に使用される親水性微細繊維状物の製造方法が開示されている。そして具体的には、ポリエチレンテフタレート-ポリエチレン又はポリステレン-ポリエチレングリコール及びナイロン6-ポリプロピレン-ポリエチレングリコール等の組合せが開示されているが、ポリアミド-ポリステレン-ポリエチレングリコールからなる混合紡糸繊維については具体的に開示されていないばかりか、混合紡糸繊維から極細ポリアミド繊維を製造しようとする点については何らの教示もなされていない。本発明者らの検討結果では、特公開49-529に具体的に開示された重合体の組合せからは、繊維長の短かい微細繊維状物しか得られず、これは微

細状物の製造には適しているとしても、高級人工皮革や高級織物等の用途には使用しうるものではなかった。

本発明者らは前記先行技術等を参考にして、繊維長が長く太さが0.1デニール以下の極細繊維を混合紡糸法によつて製造すべく鋭意研究を行なった結果、ポリアミドとポリステレンとポリエチレングリコールの特定割合の組合せのみが、かかる目的に達することを発見し本発明に到達した。

即ち、本発明はポリアミド(A)、ポリステレン(B)及びポリエチレングリコール(C)とからなり、(A)と(B)と(C)の重量が下記一般式(I)及び(II)を満足するように配合された混合物を、溶解紡糸し延伸して、太さが1~10デニールの混合紡糸繊維を製造する工程、及び

$$(A):(B)=40\sim60:60\sim40 \quad \text{..... (I)}$$

$$\frac{(C)}{(A)+(B)}=0.01\sim0.06 \quad \text{..... (II)}$$

得られた混合紡糸繊維からポリステレン(B)とポ

リエチレングリコール(C)を溶解除去する工程、からなる太さが0.1デニール以下の極細ポリアミド繊維の製造方法である。

本発明におけるポリアミド(A)は、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-7、ナイロン-810、ナイロン-11、ナイロン-12、1,7-ヘプタジカルボン酸や1,10-デカメチレングリカルボン酸のごときジカルボン酸とビス(α-アミノシクロヘキシル)メタンとから得られるポリアミド類、前記ポリアミド類の2つまたはそれ以上の共重合ポリアミド類および上記ポリアミド類と共重合ポリアミド類の2つまたはそれ以上の混合物からなる群から選ぶことができる。本発明のポリアミドとしては、特にナイロン-6とナイロン-66が好ましい。ポリアミドとしては、m-クレゾール中35℃で測定した極限粘度が1.0~1.3の範囲にあるのが好ましい。

本発明におけるポリステレン(B)は、(i)ステレンのホモポリマーと、(ii)80重量%以上のステ

レンと20重量%以下の他のビニル化合物を共重合せしめて得られるステレン共重合体、とからなる群から選ぶことができる。ステレンと共重合可能なビニル化合物としては、例えば、ビニルトルエン、クロルスチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブレン等がある。ポリステレンとしては、メルトインデックスが10~30の範囲にあるのが好ましい。

本発明において使用されるポリエチレングリコール(C)の分子量は特に限定されないが、1000~10000のものが好ましく、特に2000~4000のものが好ましい。ポリエチレングリコール分子の一方の末端又は両末端はアルキル基等で封鎖されていてもよい。また分子中に全体の20重量%以下のポリプロピレンオキシド鎖等を含有一していてもよい。

本発明においては、ポリアミド(A)、ポリステレン(B)及びポリエチレングリコール(C)は、下記(I)及び(II)式を満足するように混合される。

$$(A) : (B) = 40 \sim 60 : 60 \sim 40 \quad \text{..... (I)}$$

$$\frac{(C)}{(A) + (B)} = 0.01 \sim 0.05 \quad \text{..... (II)}$$

好ましくは、下記(I')及び(II')を満足するように混合される。

$$(A) : (B) = 45 \sim 55 : 55 \sim 45 \quad \text{..... (I')}$$

$$\frac{(C)}{(A) + (B)} = 0.02 \sim 0.04 \quad \text{..... (II')}$$

(A)と(B)の配合割合が(I)式の範囲外の場合には、

ポリアミドの極細繊維が得られない。 $\frac{(C)}{(A) + (B)}$ が

0.01未満の場合には、ポリアミドが極細繊維となりにくく、0.05を超える場合には、混合紡糸繊維の紡糸性が悪いので不適当である。

ポリアミド(A)、ポリステレン(B)及びポリエチレングリコール(C)は前記割合で混合され溶解紡糸される。

混合方法としては、①ポリアミドチップ、ポリステレンチップ及びポリエチレングリコールをチップブレンダー等で混合して得る混合物を、

通常の溶解紡糸装置に導入する方法、②溶解状態のポリアミド、ポリステレン及びポリエチレングリコールを溶解紡糸装置のバック内で混合する方法等のいずれの方法でも採用できる。(A)、(B)及び(C)成分の混合に際しては、必要に応じ帯電防止剤、二酸化チタンのごとき艶消剤、カーボンブラックのごとき着色剤および熱安定性の酸化防止剤等を添加混合することもできる。

溶解紡糸の温度は240~260℃、未延伸糸の捲取速度は500~1500m/minが好ましい。得られた未延伸糸はその後延伸され、太さが1~10デニールの混合紡糸繊維となる。延伸温度は、90~150℃、延伸倍率は3~5倍、延伸糸の捲取速度は300~1200m/minが好ましい。

本発明においては、次いで、前記のごとくして得られた混合紡糸繊維からポリステレン(B)とポリエチレングリコール(C)が実質的に全て溶解除去される。ポリステレン(B)とポリエチレングリコール(C)の溶解除去は、混合紡糸繊維をクロホルム、四塩化炭素、トリクレン、パータレ

ン、芳香族炭化水素等の溶剤中に、常温又は加温下に浸漬することによつて容易に行なうことができる。例)と(ロ)成分の除去は、混合紡糸繊維の糸束の状態で行なつてもよく、混合紡糸繊維から不織布、織物、編物等の布帛を形成した後に行なつてもよい。あるいはまた、かかる布帛に起毛加工やポリウレタン樹脂等による樹脂加工を行なつた後に行なつてもよい。

上記のごとくして混合紡糸繊維からポリステレン(ロ)とポリエチレングリコール(ロ)が溶解除去されると、本発明の極細ポリアミド繊維が得られる。かくして得られる極細ポリアミド繊維の太さは0.1デニール以下であり、繊維の太さの大部分は0.005~0.1デニールの範囲にある。極細ポリアミド繊維の長さは20~100 $\mu$ mの範囲にあるものが大部分である。

本発明の極細ポリアミド繊維は単独で、又は通常の太さの繊維(単繊維デニールが約0.5デニール以上)と組合わせて不織布、織物、編物等の布帛とすることができる。

1,000 $\mu$ m/分で紡糸し、単繊維デニールが7デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸を、延伸速度150 $\mu$ m/分で、捲取速度500 $\mu$ m/分で25倍に延伸して、単繊維デニールが2デニールの混合紡糸繊維の延伸糸を得た。

この混合紡糸繊維の延伸糸を20 $^{\circ}$ Cのトルエン中に10分間浸漬し、ポリステレンとポリエチレングリコールを実質的に全部抽出したところ、極細ポリアミド繊維の集合体からなる糸束が得られた。混合紡糸繊維の特性及びそれから得られた極細ポリアミド繊維の物性は第1表に示されている。

本発明の方法(実施例1~5)に従えば、混合紡糸繊維の紡糸・延伸性が良好で、得られた混合紡糸繊維は十分な長さを有する極細ポリアミド繊維に変形できることがわかる。一方、ポリアミドの量が本発明の範囲より少ない場合(比較例1)には、混合紡糸繊維の紡糸が困難で延伸性も非常に悪い。すなわち、混合紡糸繊維自体の成形が非常に困難である。ポリアミド

かかる布帛は非常に柔らかい手触りを有しており、人工皮革の基布として好ましく用いられる。またかかる布帛の片面又は両面を起毛したものはスエード調の風合を有しており、高級人工皮革の基布や高級織物等の用途に使用しうる。

以下実施例により本発明を詳述する。実施例中の部はすべて重量部を意味する。

#### 実施例1~5、比較例1~4

ロークレゾール中35 $^{\circ}$ Cで測定した極限粘度が1.10のポリ- $\epsilon$ -カプロアミド(ナイロン6)のチップと、分子量が4,000のポリエチレングリコールを、それぞれ第1表に示した量、チップブレンダーを用いて混合した。その後、メルトインデックスが25のポリステレンチップを第1表に示した量添加混合して、ポリアミドとポリステレンとポリエチレングリコールからなる混合物を得た。

この混合物を、紡糸孔径30 $\mu$ mの通常の溶解紡糸装置に導入し、紡糸温度250 $^{\circ}$ C、捲取速度

の量が本発明の範囲より多い場合(比較例2)及びポリエチレングリコールの量が本発明の範囲より少ない場合(比較例3)には、極細ポリアミド繊維が得られないことがわかる。

また、ポリエチレングリコールの量が本発明の範囲より多い場合(比較例4)には、紡糸が非常に困難で、混合紡糸繊維の成形性が悪いので不適当である。

第 1 表

|      | ポリアミ<br>ド(A)<br>(部) | ポリスチ<br>レン(B)<br>(部) | ポリエチ<br>レングリ<br>コール(C)<br>(部) | 混合紡糸繊維       |           | 極細ポリアミド繊維          |                |
|------|---------------------|----------------------|-------------------------------|--------------|-----------|--------------------|----------------|
|      |                     |                      |                               | 紡糸延伸<br>性 率1 | 分離性<br>率2 | 単繊維のデ<br>ニール(d)    | 単繊維の<br>長さ(mm) |
| 比較例1 | 35                  | 65                   | 25                            | 不良(1)        | ○         | 0.01~0.1           | 20~100         |
| 実施例1 | 40                  | 60                   | 25                            | 優            | ○         | 0.01~0.1           | 20~100         |
| # 2  | 50                  | 50                   | 25                            | 優            | ○         | 0.01~0.1           | 20~100         |
| # 3  | 60                  | 40                   | 25                            | 優            | ○         | 0.01~0.1           | 20~100         |
| 比較例2 | 65                  | 35                   | 25                            | 優            | ×         | 極細繊維<br>が得られ<br>ない | —              |
| # 3  | 50                  | 50                   | 0.5                           | 不良(2)        | ×         | 極細繊維<br>が得られ<br>ない | —              |
| 実施例4 | 50                  | 50                   | 1                             | 良            | ○         | 0.01~0.1           | 10~50          |
| # 5  | 50                  | 50                   | 6                             | 良            | ○         | 0.01~0.1           | 20~100         |
| 比較例4 | 50                  | 50                   | 7                             | 不良(3)        | ○         | 0.01~0.1           | 20~100         |

※1：混合紡糸繊維の紡糸及び延伸の容易さを示す。

比較例 5

m-クレゾール中35℃で測定した 極限粘度が1.10のポリ-ε-カプロアミド(ナイロン6)のチップ50部と、メルトインデックスが25のポリスチレンチップ50部をチップブレンダーを用いて混合した。以後は実施例1の場合と同様に紡糸及び延伸して、単繊維デニールが10デニールの混合紡糸繊維を得た。この場合、紡糸断糸が著しく発生し、連続的に紡糸及び延伸することは不可能であつた。得られた混合紡糸繊維を20℃のトルエン中に30分間浸漬し、ポリスチレンを実質的に全部抽出したところ、微多孔性のポリアミド繊維が得られ、極細ポリアミド繊維は得られなかつた。

比較例 6

m-クレゾール中35℃で測定した 極限粘度が1.10のポリ-ε-カプロアミド(ナイロン6)のチップ50部、分子量が4000のポリエチレングリコール25部及びメルトインデックスが25

特開昭54-73921(5)

優：ポリアミド成分とポリスチレン成分の割合がほとんど起らず、紡糸及び延伸を良好に行なうことができる。

良：割合が少し起るが紡糸及び延伸は可能  
不良(1)：紡糸が困難で延伸性も不良

不良(2)：割合が非常に起り紡糸及び延伸が困難

不良(3)：溶解物が収化しすぎ紡糸が困難

※2：混合紡糸繊維中のポリスチレン及びポリエチレングリコールを完全に溶解除去した場合に、ポリアミドが極細繊維となるかどうかを示す。

○：お互いに分離したポリアミドの極細繊維が得られる。

×：ポリアミドの多孔性繊維(極細ではない)が得られる。

のポリプロピレン50部をチップブレンダーを用いて混合した。得られた混合物を実施例1の場合と同様に紡糸及び延伸して、単繊維デニールが5デニールの混合紡糸繊維を得た。この混合紡糸繊維を20℃のトルエン中に60分間浸漬し、ポリプロピレンとポリエチレングリコールを実質的に全部抽出したところ、繊維長の非常に短いポリアミドの微細繊維状物が得られた。このものは布帛を形成するためには利用できなかった。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 綱